



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 07 465 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 07 465.7
㉔ Anmeldetag: 10. 3. 92
㉕ Offenlegungstag: 16. 9. 93

⑤① Int. Cl. 5:
B 01 J 20/26
B 01 J 20/30
C 08 F 251/00
C 08 F 2/46
C 08 F 4/04
C 08 F 4/28
A 61 L 15/60
C 08 H 1/00
// (C08F 251/00,
220:06)C08F 220:56

DE 42 07 465 A 1

⑦① Anmelder:
Müller, Michaela, 6600 Saarbrücken, DE

⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

- ⑤④ Superabsorber (Super-Absorbent-Polymer »SAP«) mit gegenüber dem Stand der Technik wesentlich verbesserter biologischer Abbaubarkeit
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft stark wasserabsorbierende, in Wasser quellfähige, aber nicht lösliche Produkte und Verfahren zu ihrer Herstellung.

DE 42 07 465 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 037/134

3/54

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, wasserabsorbierende Polymere (sogenannte Superabsorber), die schnell biologisch abgebaut werden können und Verfahren zur ihrer Herstellung.

Unter der Bezeichnung Superabsorber werden in der chemischen Technik Verbindungen verstanden, die in der Lage sind, schnell große Mengen von Wasser unter Ausbildung stark quellender, gelartiger Körper in ihre Struktur einzubinden, ohne dabei aber direkt in Lösung zu gehen.

Obwohl auch bestimmte Zellsulosederivate und andere abgewandelte Naturstoffe ähnliche Eigenschaften aufweisen, wird der Begriff Superabsorber vorzugsweise für bestimmte polymere Salze und Amide der Acrylsäuren verwendet.

Typische Vertreter dieser bekannten Produktgruppe sind die polymeren Alkali- und Ammoniumsalze der Acrylsäure und Polyacrylamid, die durch Polymerisation aus den entsprechenden Monomeren gewonnen werden. Sie stellen den Stand der Technik dar.

Um zu verhindern, daß diese an sich leicht in Wasser und wäßrigen Flüssigkeiten löslichen Polymere bei dieser Anwendung in dem zu absorbierenden Medium in Lösung gehen, werden bei der Polymerisation der Monomere geringe Mengen sogenannter multifunktionaler Monomere mit der allgemeinen Struktur $(CH_2=CR^1)_n-R^2$ mit in das Reaktionsprodukt einpolymerisiert. Der Fachmann bezeichnet diese Form der Mischpolymerisation unter Mitverwendung multifunktionaler Monomere als "Vernetzung".

Durch den "Vernetzungsgrad" (definiert durch Funktionalität und Menge der einpolymerisierten multifunktionalen Monomere) kann das Quellvermögen und damit die mögliche Wasseraufnahme der so hergestellten Superabsorber sehr genau eingestellt werden.

Mit der beschriebenen Vernetzung wird zwangsläufig auch die Stabilität der Polymere gegenüber chemischen und biologischen Abbaureaktionen erhöht. Für viele Anwendungen ist diese Erhöhung der Beständigkeit aber mit erheblichen Nachteilen verbunden.

Eines der Hauptanwendungsgebiete der Superabsorber ist nämlich der Hygienebereich. Superabsorber werden in diesem Anwendungsgebiet als Hilfsmittel verwendet, die in der Lage sind flüssige Körperausscheidungen schnell aufzunehmen. Als typische Anwendung für diese Produkte sind Wegwerfwindeln bekannt, bei denen Superabsorber, aufgebracht auf Trägerstoffe wie z. B. Faservliese aus Zellulose oder Kunststoff, Urin durch Absorption binden können.

Durch die hohe Beständigkeit der als Superabsorber nach dem Stand der Technik verwendeten Produkte auf Basis der beschriebenen, mehr oder weniger stark vernetzten, Polyacrylate wird der im Sinne der Vermeidung langlebiger Abfälle erwünschte schnelle biologische Abbau dieser Stoffe verhindert.

Der Erfindung nach diesem Anspruch liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Superabsorber herzustellen, die diesen prinzipiellen Nachteil der nach dem Stand der Technik bekannten Produkte vermeiden, ohne daß das hervorragende Bindevermögen für Wasser, daß die Superabsorber auf Basis der polymeren Acrylamide, Alkali- und Ammoniumsalze der Acrylsäuren auszeichnet, eingeschränkt wird.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst.

Es ist bekannt, ethylenisch ungesättigte Gruppen mit der allgemeinen Formel $CH_2=CR^1-R^2$ durch Propfreaktionen an bestimmte Naturstoffe oder abgewandelte

Naturstoffe oder Verbindungen wie z. B. Polyvinylalkohol anzulagern. Solche bekannte Reaktionen sind z. B. die Einführung von Allyl- oder Acrylgruppen in Zellulose, Stärke oder Eiweißmoleküle. Durch den Einbau der reaktionsfähigen Doppelbindung wird das dotierte Molekül der Copolymerisation mit anderen, ethylenisch ungesättigten Monomeren zugänglich.

Neu und überraschend ist aber, daß durch Anlagerung mehrerer ungesättigter Gruppen an Moleküle dieser Naturstoffe oder Polyvinylalkohol, ausreichend wirksame (multifunktionelle) Vernetzer für Superabsorber hergestellt werden können, die zu biologisch sehr leicht abbaubaren Endprodukten führen.

Die leichte biologische Abbaubarkeit dieser Produkte nach dem Anspruch der vorliegenden Erfindung erklärt sich aus der Tatsache, daß die Grundstruktur der als Vernetzer verwendeten, abgewandelten Naturstoffe durch die Anlagerung der ethylenisch ungesättigten Gruppen praktisch nicht verändert wird. Die reaktionsfähigen, ungesättigten Gruppen werden vielmehr nur seitenständig angelagert. Die Grundstruktur der zur Dotierung verwendeten, beschriebenen Stoffe, die wie jedem Fachmann bekannt leicht und schnell durch Einwirkung von Mikroorganismen zerstört werden kann, bleibt dem Angriff dieser zerstörend wirkenden Organismen deshalb praktisch unverändert erhalten.

Der weitere Abbau der verbleibenden Polymerketten durch Hydrolyse und die Einwirkung von Mikroorganismen wird dadurch erheblich erleichtert. Dieser erwünschte weiterführende Abbau der verbleibenden Polymerketten wird bei den Superabsorbern nach dem Anspruch dieser Erfindung noch zusätzlich dadurch verbessert, daß vorzugsweise Monomere verwendet werden, die Stickstoff in Form von Amin-, Amid- oder Ammoniumgruppen enthalten. Es ist bekannt, daß Verbindungen, die diese Atomgruppierungen enthalten, besonders leicht biologischen Abbaureaktionen zugänglich sind.

Als geeignete Naturstoffe (bzw. durch Aufschluß nach allgemein aus der Literatur bekannten Verfahren modifizierte/abgewandelte Naturstoffe) zur Herstellung von vernetzend wirksamen Reaktionspartnern für die Copolymerisation mit Acrylamiden oder den Alkali-/Ammoniumsalzen der Acrylsäuren lassen sich die Polysaccharide einsetzen. Bevorzugte natürliche Polysaccharide bzw. diese enthaltende Naturstoffe sind diejenigen aus der Gruppe der Poly- α -glykosen wie Stärken, Amylosen, Amylopektine, Dextrine, Dextrane und Pululane, aus der Gruppe der Polygalactosen wie Gummiarabicum, Agar-Agar, Traganth, Carrageen und Pektine, und aus der Gruppe der Polymannosen wie Carubin, Taragummi, Algin, Alginsäure und Guar (Galactomanose). Auch — der natürlich nicht den beschriebenen Naturstoffen zuzuordnende, ihnen aber in vieler Hinsicht ähnliche, Polyvinylalkohol wird als geeignet hier noch einmal ausdrücklich erwähnt.

Als besonders geeignete, abgewandelte Naturstoffe zur Herstellung der vernetzend wirkenden Bestandteile der neuen Superabsorber nach dem Anspruch dieser Erfindung haben sich Proteine wie z. B. Gelatine erwiesen, die deshalb besonders bevorzugte Ausgangsstoffe für die Herstellung vernetzend wirkender Reaktionsprodukte für die zur Herstellung der Superabsorber notwendigen Monomere sind. Ganz besonders bevorzugt sind Gelatinehydrolysate mit (niedrigen) Molgewichten zwischen 100 und 10 000, die vorzugsweise durch gezielten, dem Fachmann bekannten, enzymati-

schen Abbau aus Gelatine mit höherem Molgewichten gewonnen werden. Die Einführung der reaktionsfähigen, ethylenisch ungesättigten Gruppen (Propfung) an die Molekülstruktur der erwähnten Naturstoffe, abgewandelten oder modifizierten Naturstoffe und an synthetische Polymere wie den ausdrücklich erwähnten Polyvinylalkohol erfolgt durch die dem Fachmann bekannte Umsetzung dieser Stoffe mit Verbindungen wie z. B. Allylchlorid oder Acrylchlorid.

Literaturhinweise: Rauch-Puntigam/Völker "Acryl- und Methacrylverbindungen" Springer-Vlg. Berlin 1967
Ulmann (Hrsg)/R. Köhler "Handbuch der Stärke. V-1-Stärkeklebstoffe" Parey-Vlg. Berlin 1971.

Gelatine ist nicht nur über die im Proteinmolekül vorhandenen OH-Gruppen den bereits beschriebenen Umsetzungen mit Acryl/Allylchlorid zugänglich. Auf besonders einfache und elegante Art können in das Proteinmolekül reaktionsfähige Acrylgruppen durch Umsetzung der in der Proteinstruktur enthaltenen Aminosäuren mit Epoxyacrylaten wie z. B. Acrylsäureglycidylester (Acrylsäure-2,3-epoxypropylester; 2,3-Epoxypropylacrylat) eingeführt werden. Auch diese Umsetzung ist dem Fachmann bekannt und nicht Bestandteil des erfindungsgemäßen Anspruchs. Acrylderivatisierte Gelatine wird als vernetzender Bestandteil der neuen Superabsorber nach dem Anspruch dieser Erfindung besonders bevorzugt, weil Proteine — wie allgemein bekannt — besonders leicht und schnell biologischen Abbauprozessen zugänglich sind.

Ein weiterer Vorteil der mit Acrylgruppen derivatisierten Gelatine als Vernetzer in den neuen Superabsorbern nach dem Anspruch dieser Erfindung, ist ihre einfache und schnelle Copolymerisation mit den zur Herstellung der neuen Superabsorbern notwendigen Monomeren, die sehr wirtschaftliche Produktionstechniken möglich macht.

So ist es z. B. möglich, das Gemisch aus Monomeren und Vernetzer innerhalb von Sekunden durch schnelles Erhitzen — z. B. unter Einwirkung von Mikrowellen — oder durch energiereiche Strahlung (Elektronenstrahlung oder UV-Licht) zu polymerisieren und das resultierende Produkt sofort weiterzuverarbeiten. Diese Techniken werden als Verfahren zur Herstellung der neuen Superabsorber nach dem Anspruch dieser Erfindung besonders bevorzugt.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen werden die neuen Superabsorber nach dem Anspruch dieser Erfindung und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben.

Beispiel 1

Es wird ein Reaktionsprodukt hergestellt aus 100 GT Acrylsäure und 100 GT wäßriger handelsüblicher Ammoniaklösung (25%ig). In dem resultierenden Ammoniumacrylat werden 22 GT einer durch Hydrolyse abgebauten Gelatine mit einem Molgewicht von ca. 2000, die durch Umsetzung mit Acrylglycidylester mit 8 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ Gruppen je Mol derivatisiert wurde und 60%ig in Wasser vorliegt, gelöst.

Der Mischung werden 3 GT Natriumperoxodisulfat als Initiator und 1 GT Triethanolamin als Redoxkatalysator zugemischt und die Mischung sofort in eine Wanne zu einem ca. 5 mm dicken Film ausgegossen und auspolymerisiert. Das verfestigte Produkt wird getrocknet und zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen

Korngröße von 50 μm vermahlen.

Der resultierende Superabsorber zeichnet sich durch eine hohe Wasseraufnahme unter Ausbildung eines stabilen Gelkörpers mit starker Quellwirkung aus. Nach Lagerung in einfacher Blumenerde (Handelsware) ist das Produkt nach nur 8 Wochen praktisch vollständig abgebaut.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Statt des Redoxkatalysators wird die Mischung ca. 240 Sek. in einem Mikrowellengerät mit einer Leistung von 2 kW erhitzt, sie polymerisiert dabei aus und wird bis auf einen Restwassergehalt von 10% getrocknet. Das Produkt kann anschließend sofort vermahlen werden.

Der resultierende Superabsorber zeichnet sich durch eine hohe Wasseraufnahme unter Ausbildung eines stabilen Gelkörpers mit starker Quellwirkung aus. Nach Lagerung in einfacher Blumenerde (Handelsware) ist das Produkt nach nur 8 Wochen praktisch vollständig abgebaut.

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren. Statt des Peroxodisulfates wird der Mischung ca. 1% eines handelsüblichen, wasserlöslichen UV-Initiators zugemischt, die Mischung auf einem Endlosband zu einem ca. 100 μm dicken Film ausgegossen und unter einer UV-Strahlenquelle mit auf den UV-Initiator abgestimmten Wellenlänge durchgeführt. Transportgeschwindigkeit 3 mtr/Minuten. Die Masse polymerisiert dabei aus und wird anschließend bis auf einen Restwassergehalt von 10% getrocknet und vermahlen.

Der resultierende Superabsorber zeichnet sich durch eine hohe Wasseraufnahme unter Ausbildung eines stabilen Gelkörpers mit starker Quellwirkung aus. Nach Lagerung in einfacher Blumenerde (Handelsware) ist das Produkt nach nur 8 Wochen praktisch vollständig abgebaut.

Beispiele 4—6

Es wird wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben verfahren, jedoch die Ammoniaklösung gegen 70 GT einer 33%igen NaOH-Lösung in Wasser ausgetauscht. Der resultierende Superabsorber aus schwach vernetztem Natriumpolyacrylat zeichnet sich durch eine hohe Wasseraufnahme unter Ausbildung eines stabilen Gelkörpers mit starker Quellwirkung aus. Nach Lagerung in einfacher Blumenerde (Handelsware) ist das Produkt nach nur 8 Wochen bereits deutlich abgebaut.

Beispiele 7—9

Es wird wie in den Beispielen 4—6 verfahren, wobei jedoch NaOH gegen die molar gleiche Menge KOH-Lösung ausgetauscht wurde. Das Ergebnis entsprach — wie zu erwarten war — dem Ergebnis der Beispiele 4—6.

Beispiel 10

Es wird eine Mischung hergestellt aus 200 GT einer 60%igen Lösung von Acrylamid in Wasser und 25 GT einer durch Hydrolyse abgebauten Gelatine mit einem Molgewicht von ca. 2000, die durch Umsetzung mit

Acrylglycidylester mit 8 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppen je Mol derivatisiert wurde und 60%ig in Wasser vorliegt, gelöst.

Der Mischung werden 3 GT Natriumperoxodisulfat als Initiator und 1 GT Triethanolamin als Redoxkatalysator zugemischt und die Mischung sofort in eine Wanne zu einem ca. 5 mm dicken Film ausgegossen und auspolymerisiert. Das verfestigte Produkt wird getrocknet und zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen Korngröße von 50 μm vermahlen.

Der resultierende Superabsorber zeichnet sich durch eine hohe Wasseraufnahme unter Ausbildung eines stabilen Gelkörpers mit starker Quellwirkung aus. Nach Lagerung in einfacher Blumenerde (Handelsware) ist das Produkt nach nur 8 Wochen praktisch vollständig abgebaut.

Beispiele 11 – 12

Es wurde eine Mischung nach Beispiel 10 hergestellt und wie in Beispiel 2 und 3 beschrieben verfahren. Das Ergebnis entsprach wie zu erwarten war den Ergebnissen nach den Beispielen 2 und 3.

Beispiel 13

Die Bestandteile der Rezeptur nach Beispiel 1 werden wie in der Zeichnung nach Anlage 1 dargestellt in eine Reaktionseinrichtung, die im wesentlichen aus einem rohrartigen Körper mit einem innenliegenden statischen Mischwerkzeug besteht, kontinuierlich eindosiert, dort zur Reaktion gebracht und sofort mit einer Gießvorrichtung (Schlitzdüse) auf ein umlaufendes Endlosband ausgetragen, wo sie sofort spontan polymerisieren. Nach dem Durchlaufen einer Trockenzone können sie sofort zu einem Superabsorber mit Eigenschaften analog Beispiel 1 vermahlen werden.

Beispiel 14

Die Bestandteile der Rezeptur nach Beispiel 2 werden wie in der Zeichnung nach Anlage 2 dargestellt in eine Reaktionseinrichtung, die im wesentlichen aus einem rohrartigen Körper mit einem innenliegenden statischen Mischwerkzeug besteht, kontinuierlich eindosiert, dort zur Reaktion gebracht und sofort mit einer Gießvorrichtung (Schlitzdüse) auf ein umlaufendes Endlosband ausgetragen, wo sie in einem Mikrowellenfeld innerhalb von 240 Sekunden polymerisieren und trocknen. Sie können dann sofort zu einem Superabsorber mit Eigenschaften analog Beispiel 2 vermahlen werden.

Beispiel 15

Die Bestandteile der Rezeptur nach Beispiel 3 werden wie in der Zeichnung nach Anlage 3 dargestellt in eine Reaktionseinrichtung, die im wesentlichen aus einem rohrartigen Körper mit einem innenliegenden statischen Mischwerkzeug besteht, kontinuierlich eindosiert, dort zur Reaktion gebracht und sofort mit einer Gießvorrichtung (Schlitzdüse) auf ein umlaufendes Endlosband ausgetragen, wo sie eine Belichtungszone mit UV-Strahlern durchläuft, deren Wellenlänge auf den in die Mischung eindosierten UV-Initiator abgestimmt ist. Transportgeschwindigkeit 3 mtr/Minuten. Die Masse polymerisiert dabei aus und wird anschließend bis auf einen Restwassergehalt von 10% getrocknet und vermahlen. Sie kann dann sofort zu einem Superabsorber mit Eigenschaften analog Beispiel 3 vermahlen werden.

Diese Beispiele stehen nur exemplarisch für die neuen Produkte nach dem Anspruch dieser Erfindung. Jedem Fachmann wird es möglich sein, unter Abwandlung der erfindungsgemäß mitgeteilten Parameter — der Herstellung von Superabsorbern durch Copolymerisation von Acrylamiden oder Alkali-/Ammoniumsalzen der Acrylsäuren mit abgewandelten Naturstoffen, die mit ethylenisch ungesättigten Gruppen derivatisiert sind und als vernetzend wirkende Komponente wirken und/oder durch ihre biologischen Abbaureaktionen leicht zugängliche Struktur eine rasche Aufspaltung der Polymeren möglich machen, die in den Beispielen beschriebenen Produkte auf vielfältige Art abzuwandeln.

Dies gilt insbesondere für die in den Beschreibungen genannten Mol-Verhältnisse der Reaktionspartner.

Der Anspruch aus dieser Erfindung wird ausdrücklich auch auf diese möglichen Ausgestaltungen der Erfindung nach diesem Anspruch erhoben.

Patentansprüche

1. Superabsorber, hergestellt durch Mischpolymerisation von Alkali- oder Ammoniumacrylaten der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{R}^2$ und/oder Acrylamid mit durch angelagerte ethylenisch ungesättigte Gruppen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}-\text{R}$ derivatisierten abgewandelten Naturstoffen aus der Familie der Stärken, Zellulosen, Proteine, **dadurch gekennzeichnet**, daß die einpolymerisierten abgewandelten Naturstoffe die biologische Abbaubarkeit der durch die Mischpolymerisation resultierenden Produkte deutlich verbessern oder überhaupt erst in überschaubaren Zeiträumen möglich machen.
2. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit ethylenisch ungesättigten Gruppen dotierten abgewandelten Naturstoffe durch ihren Derivatisierungsgrad (die Anzahl der ethylenisch ungesättigten Gruppen pro Mol) vernetzend auf die Polymerketten der acrylsäuren Salze oder Acrylamide wirken.
3. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als mit ethylenisch ungesättigten Gruppen derivatisierter, abgewandelter Naturstoff Protein, vorzugsweise Gelatine, besonders bevorzugt abgebaute (hydrolysierte) Gelatine verwendet wird. Das Molgewicht der hydrolysierten Gelatine kann zwischen 500 und 10 000 liegen.
4. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelatine mit 2 bis 40 ethylenisch ungesättigten Gruppen pro Mol derivatisiert ist.
5. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnten abgewandelten Naturstoffe auch als Stoffgemisch vorliegen können.
6. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch an sich bekannte Radikalstarter initiiert wird. Als geeignete Radikalstarter werden genannt Azo-Verbindungen, Peroxyde, Peroxoverbindungen und die aus der Literatur und Firmenschriften bekannten Initiatoren für ESH (Elektronenstrahlhärtung) und UV-Härtung.
7. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch chargenweise hergestellt und danach poly-

merisiert wird.

8. Superabsorber hergestellt nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch in einem kontinuierlichen Prozeß hergestellt und sofort polymerisiert werden kann.

9. Verfahren zur Herstellung der Superabsorber nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch auf ein Endlosband ausgetragen und durch Durchlaufen einer Reaktionszone, bei der Energie in Form von Strahlung auf das Produkt einwirkt und dadurch die Polymerisation initiiert und ggfs. bereits das polymere Produkt trocknet. Als Strahlungsenergie können Infrarotstrahlung, UV-Strahlung Mikrowellen oder Elektronenstrahlen (ESH-Verfahren) eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

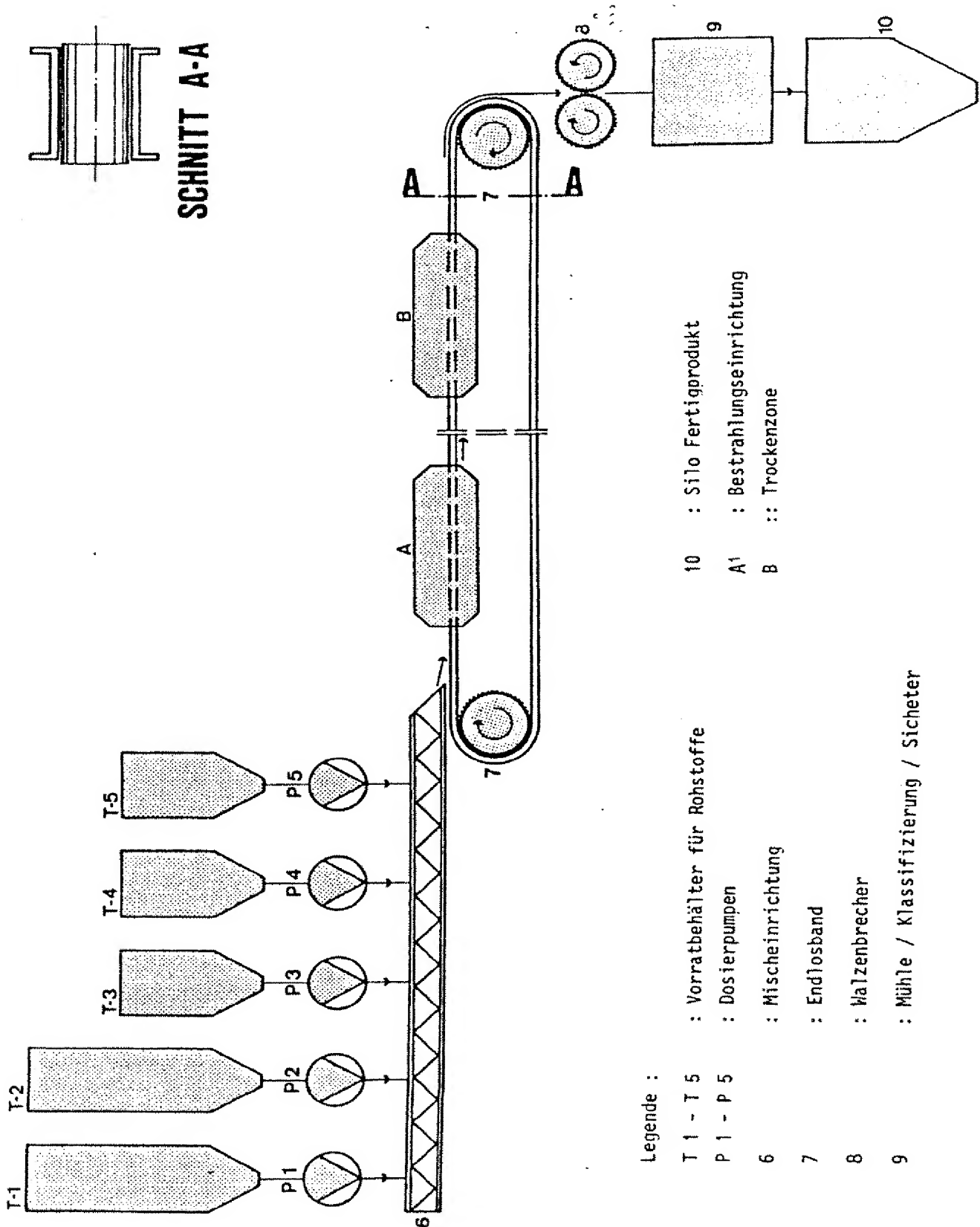
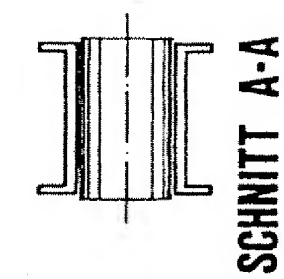
45

50

55

60

65



- Legende :
- | | | | |
|-----------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|
| T 1 - T 5 | : Vorratbehälter für Rohstoffe | 10 | : Silo Fertigprodukt |
| P 1 - P 5 | : Dosierpumpen | A ¹ | : Bestrahlungseinrichtung |
| 6 | : Mischeinrichtung | B | :: Trockenzone |
| 7 | : Endlosband | | |
| 8 | : Walzenbrecher | | |
| 9 | : Mühle / Klassifizierung / Sichter | | |